Über die Nitrierung der 1-Diazo-2-naphtol-4-sulfosäure

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der
philosophischen Fakultät der Universität Basel
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Franz Knapp
aus Zürich

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1931

Über die Nitrierung der 1-Diazo-2-naphtol-4-sulfosäure

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der
philosophischen Fakultät der Universität Basel
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Franz Knapp
aus Zürich

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1931

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 16. Januar 1930.

Prof. Dr. *H. Zörnig*,
Dekan.

Herrn *Franz Knapp* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 24. Februar 1930 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 16. Januar 1930 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XII, Fasciculus Sextus, und Volumen XIII, Fasciculus Quintus.

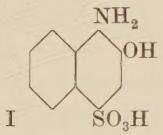
MEINER LIEBEN FRAU GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

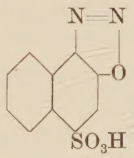
https://archive.org/details/IA41544303_0087

Über Konstitution und Abbau der nitrierten 1-Diazo-2-oxy-naphtalin-4-sulfosäure.

Die von *M. Schmidt*[1]) entdeckte und vor allem von *M. Böniger*[2]) genauer untersuchte 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure (I), die erhebliches technisches Interesse besitzt, setzte bekanntlich als o-Amino-phenol der Diazotierung anfangs Schwierigkeiten entgegen, da sie durch salpetrige Säure zu 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure oxydiert wird. Die Diazotierung gelang der Firma *J. R. Geigy (T. Sandmeyer)*[3]) im Jahre 1904 mit Nitrit unter Zusatz von Kupfersulfat und Vermeidung freier Mineralsäure, wodurch zum ersten Mal die 1-Diazo-2-oxy-naphtalin-4-sulfosäure bezw. ihr inneres Anhydrid in reiner Form erhalten wurde. Die von den Erfindern angenommene „Diazoxyd-form" (II) mit freier Sulfo-gruppe wurde von *M. Battegay* und *J. Schmitt*[4]) experimentell bestätigt.



I



II

Diese ringförmige Diazo-verbindung ist vermöge ihrer besonderen Konstitution bekanntlich sehr stabil; sie lässt sich ohne Zersetzung auf 80—100° erhitzen. Ferner lässt sie sich nitrieren[5]), bromieren[6]) und sulfonieren[7]).

Uns interessierte vor allem das Nitrierungsprodukt (III), welches durch Kupplung mit α- und β-Naphtol die Eriochromschwarz-Marken *T* und *A* gibt *(J. R. Geigy A.-G., Hans Hagenbach)*[8]). Dass die Kupplung

[1]) J. pr. [2] **44**, 513 (1891).

[2]) B. **27**, 23 (1894).

[3]) D. R. P. 171 024, Frdl. **8**, 640. Vergl. hierzu auch *Weiler-ter Meer*, Diazotierung in essigsaurer Lösung, D. R. P. 155083, Frdl. **7**, 405; *Kalle & Co.*, Zusatz von Zink-, Nickel- und Quecksilbersalzen, D. R. P. 175593, Frdl. **8**, 648 ff.; *Badische Anilin- und Sodafabrik*, Zusatz von Alkali- und Erdalkalisalzen, D. R. P., 189179, Frdl. **8**, 654.

[4]) Bl. [4] **41**, 205 (1927); C. **1927**, I. 2075.

[5]) *J. R. Geigy A.-G. (H. Hagenbach)*, D. R. P. 164655 (1904); Frdl. **8**, 647. Vergl. auch *Kalle & Co.*, D. R. P. 176619; Frdl. **8**, 653.

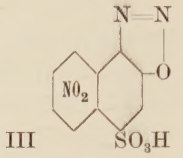
[6]) Chemische Fabrik vorm. *Sandoz*, D. R. P. 236656; Frdl. **10**, 788.

[7]) *Kalle & Co.*, D. R. P. 176618, 176620; Frdl. **8**, 651, 652.

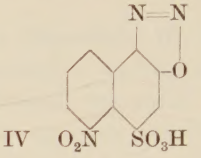
[8]) D. R. P. 169683; Frdl. **8**, 673. *G. Schultz*, Farbstofftabellen, 7. Aufl., Nr. 241, 242.

mit α-Naphtol trotz freier p-Stellung in Ortho stattfindet, haben *H. E. Fierz* und *H. Brütsch*[1]) bewiesen.

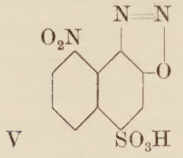
Unbestimmt blieb nur noch der Ort der Nitro-gruppe, doch erschien es nach allen Erfahrungen äusserst wahrscheinlich, dass dieselbe in der freien Naphtalinhälfte eine α-Stellung (5 oder 8) besetzen würde, dass also die nitrierte Diazoxyd-naphtalin-sulfosäure die Struktur IV oder V habe. Dementsprechend ist auch das Eriochromschwarz, teilweise mit Fragezeichen, bisher in diesem Sinn formuliert worden[2]).



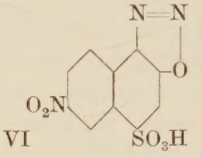
III



IV



V



VI

Da uns die Stellung der Nitrogruppe hinsichtlich der Substitutionsregeln wie auch aus präparativen Gründen interessierte, haben wir sie durch Abbau zu beweisen versucht, kamen aber dabei zu dem überraschenden Ergebnis, dass die Nitrogruppe in 6-Stellung steht, entsprechend der Formel VI, dass also eine freie Naphtalinhälfte hier in einer β-Stellung nitriert wird.

Bei unsern Versuchen gingen wir zuerst vom Eriochromschwarz *T* aus und unterwarfen es der reduktiven Spaltung mit Stannochlorid, wobei wir neben 2-Amino-1-naphtol eine Diaminonaphtol-sulfosäure (als Chlorhydrat) in schönen Krystallen erhielten, die wir bei anderer Gelegenheit beschreiben werden. Für die direkte Konstitutionsermittlung war sie aber wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit und mit Rücksicht auf ihre zwei Amino-gruppen zunächst weniger geeignet.

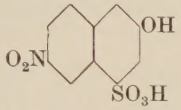
Als günstigstes Material zu diesem Zweck erwies sich vielmehr die Diazo-komponente des Eriochromschwarz, die vorher erwähnte Nitro-verbindung der 1-Diazo-2-naphtol-4-sulfosäure, die uns in grösserer Menge von der Firma *J. R. Geigy* in Basel freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Wir formulieren den Abbau dieser Säure vorgreifend mit der Nitrogruppe in 6-Stellung (Formel VI) und wollen im folgenden die Berechtigung dieser Auffassung begründen.

Um von den vier Substituenten zunächst einmal die Diazogruppe zu eliminieren, haben wir die Substanz mit Alkohol unter Zusatz von Kupfer(I)oxyd-paste verkocht. Dabei zeigt sich die Stabilität der

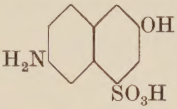
[1]) Helv. **4**, 380 (1921).

[2]) Vergl. z. B. Helv. **4**, 380 (1921), **6**, 160 (1923); *G. Schultz*, Farbstofftabellen, 7. Aufl. Nr. 241, 242.

Diazoverbindung darin, dass die Entazotierung recht langsam verlief. Eine fortlaufende Messung des entweichenden Stickstoffs zeigte, dass erst nach fünf Stunden die Reaktion quantitativ ist, so dass es zweckmässig ist, die Verkochung auf sechs Stunden zu verlängern. Durch Eindampfen der Lösung erhielten wir einen Krystallbrei von Nitronaphtol-sulfosäure (Formel VII), die zweckmässig in Form ihres schön krystallisierten braungelben Natriumsalzes isoliert und analysiert wurde.



VII

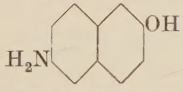


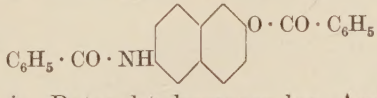
VIII

Durch Reduktion dieser Nitro-naphtol-sulfosäure mit Zinkstaub und Salzsäure erhielten wir die entsprechende Amino-naphtol-sulfosäure (Formel VIII). Eine Durchsicht der Literatur zeigte, dass eine 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure nur kurz erwähnt ist. Sie wurde von *V. H. Veley*[1]), der sie von der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* erhalten hatte, neben andern Amino-naphtol-sulfosäuren auf ihre Affinitätskonstante untersucht, doch sind Darstellung und Eigenschaften der Substanz nicht angegeben. (Die ausserdem noch in Betracht kommenden 8- und 5-Amino-2-naphtol-4-sulfosäuren sind in der Literatur unbekannt.) Wir erhielten die Säure in fast farblosen glänzenden Nadeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind und sich in Alkalien leicht mit starker blauer Fluorescenz lösen.

Um zu einer „rein organischen" Substanz zu gelangen, haben wir darauf noch die Sulfogruppe eliminiert, was sich durch Behandeln mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung nach der Methode von *P. Friedländer* und *Ph. Lucht*[2]) bewerkstelligen liess. Die Ablösung gelingt bei 50—80° mittelmässig leicht unter Entwicklung von Schwefeldioxyd.

Das erhaltene Aminonaphtol (Formel IX) war nun zu identifizieren. Da mehrere Amino-naphtole nach Angaben der Literatur nahe beieinander liegende und zudem unscharfe Zersetzungspunkte zeigen, sind wir zunächst einem Vorschlag von *F. Sachs*[3]) gefolgt und haben unser Aminonaphtol gleich in die Dibenzoyl-verbindung übergeführt (Formel X), die nach dem Umkrystallisieren bei 228—230° schmolz (unkorr.).

IX 

X 

Für die Dibenzoyl-derivate der in Betracht kommenden Aminonaphtole finden sich in der Literatur folgende Schmelzpunktsangaben:

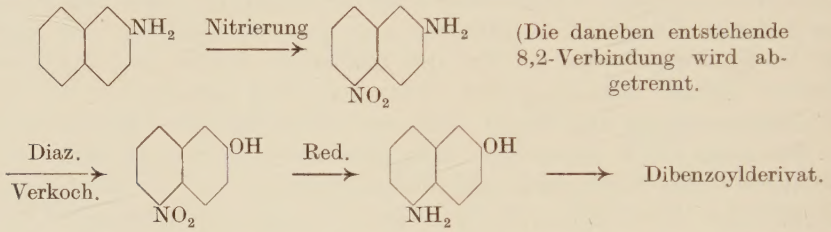
Dibenzoyl-5-amino-2-naphtol 233° bezw. 223°
Dibenzoyl-6-amino-2-naphtol 233,5°
Dibenzoyl-7-amino-2-naphtol 187°
Dibenzoyl-8-amino-2-naphtol 208°.

[1]) Soc. **91**, 1249 (1907); C. **1907**, II. 993.
[2]) B. **26**, 3030 (1893). [3]) B. **39**, 3009 (1906).

Danach war die zunächst in Betracht kommende 8-Stellung der Amino-gruppe ausgeschlossen[1]), ebenso die 7-Stellung, während die 5- und 6-Stellung geprüft werden mussten.

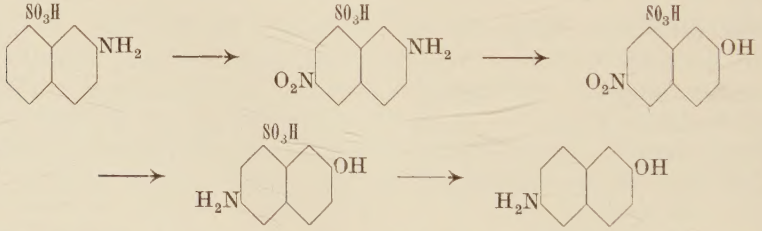
Für das Dibenzoylderivat des nach den bisherigen Erfahrungen ebenfalls wahrscheinlichen 5-Amino-2-naphtols findet sich in *Richter*'s Lexikon der Smp. 233° angegeben, in der übrigen Literatur einmal[2]) die Angabe 233° und zweimal[3]) die Angabe 223°. Da sich alle Angaben auf Arbeiten desselben Verfassers beziehen, scheint teilweise ein Druckfehler vorzuliegen.

Wir haben daher das Präparat neu dargestellt, indem wir dem Arbeitsgang von *P. Friedländer* und *St. Szymansky*[4]) folgten, der auf nachstehenden Umsetzungen beruht, und das Produkt schliesslich benzoylierten.



Das Dibenzoyl-derivat schmolz bei 223°, also ist der niedrigere Schmelzpunkt der richtige. Eine Mischprobe mit dem Dibenzoylderivat unseres Abbauproduktes schmolz schon bei 208°; die beiden Körper waren mithin verschieden.

Es blieb also nur noch die 6,2-Verbindung übrig (Lit.-Smp. 233,5°). Das 6-Amino-2-naphtol ist von *A. Jacchia*[5]) beschrieben worden, der es auf folgendem Wege erhielt:



Wir wiederholten daher die Arbeit von *Jacchia*, welche uns allerdings in ihren letzten Stadien nur bescheidene Ausbeuten gab. Das Amino-naphtol wurde nicht isoliert, sondern direkt benzoyliert und gab eine Dibenzoyl-verbindung, welche nach wiederholtem Umkrystalli-

[1]) Die Bestätigung mittels der Chlor-naphtole und freien Amino-naphtole vergl. weiter unten.

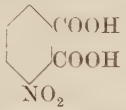
[2]) C. **1906**, III. 931.

[3]) B. **39**, 3025 (1906); D. R. P. 173522, Frdl. **8**, 172.

[4]) B. **25**, 2076 (1892). [5]) A. **323**, 127 (1902).

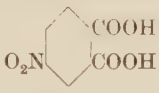
sieren zwar nicht ganz den von *F. Sachs*[1]) angegebenen Smp. 233,5° zeigte, sondern bei 229—230° schmolz, also ebenso wie unsere Substanz. Die beiden Körper erwiesen sich durch die Mischprobe, die ebenfalls bei 228—230° schmolz, als identisch.

Zur Bestätigung dieser Ergebnisse nahmen wir die Oxydation der Nitro-diazo-oxy-naphtalin-sulfosäure (VI) vor. Stand die Nitrogruppe in einer α-Stellung, so musste 3-Nitrophtalsäure (α-Nitro-phtalsäure, Formel XI) resultieren, bei einer β-ständigen Nitro-gruppe hingegen 4-Nitro-phtalsäure (β-Nitro-phtalsäure, Formel XII). Die Oxydation der Nitro-diazo-verbindung lieferte uns 4-Nitro-phtalsäure vom Smp. 162°, bestätigte also die β-Stellung der Nitro-gruppe[2]). Die Säure wurde mit einem nach Angaben der Literatur dargestellten Präparat sorgfältig verglichen; ebenso erwiesen sich die beiden Anhydride, die den Smp. 114° zeigten, als identisch. (Das Anhydrid der 3-Nitro-phtalsäure schmilzt hingegen bei 160—170°.)



XI

3-Nitro-phtalsäure
Smp. 218°



XII

4-Nitro-phtalsäure
Smp. 162°

Der Direktion der Chemischen Fabrik *J. R. Geigy* in Basel sage ich für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial meinen besten Dank.

Experimenteller Teil.

6-Nitro-2-naphtol-4-sulfosäure (Formel VII).

Als Ausgangsmaterial diente das Nitroderivat der 1-Diazo-2-naphtol-4-sulfosäure (Formel III resp. VI), welches die Firma *J. R. Geigy* in Basel nach ihrem D.R.P. 164 655[3]) durch Nitrieren von 1-Diazo-2-naphtol-4-sulfosäure[4]) dargestellt hatte. Das Produkt muss vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Es lag als 45—47-proz. technische Paste vor, die noch etwas nach nitrosen Gasen roch und daher zunächst durch Waschen gereinigt wurde.

Da reines Wasser zu viel Substanz löst, wurden 500 g Paste mit 350 cm³ 10-proz. Salzsäure in einer Schale gründlich verrieben, abgesaugt und mit 50 cm³ 10-proz. Salzsäure nachgespült. Durch möglichst scharfes Absaugen erhielt man etwa 375 g einer bereits pulverigen gelbbraunen Substanz von ungefähr 50% Trockengehalt. Durch Lösen in Wasser von 70°, Erkaltenlassen und vorsichtigen Zusatz von starker Schwefelsäure erhält man daraus die Nitro-diazoverbindung in klaren gelben Krystallen, doch ist diese letztere Reinigung nicht erforderlich.

Vorversuche ergaben, dass die Verkochung mit Alkohol langsam verläuft. Wohl lässt nach einer Stunde die Stickstoffentwicklung nach, doch ist dann noch viel unveränderte Diazoverbindung vorhanden. Durch Auffangen des Stickstoffs stellten wir fest, dass erst nach fünf Stunden die berechnete Menge entwickelt ist.

[1]) B. **39**, 3025 (1906). Ob der Schmelzpunkt korrigiert ist, ist nicht angegeben.
[2]) 3-Nitro-phtalsäure schmilzt bei 218°. [3]) Frdl. **8**, 647. [4]) Frdl. **8**, 640.

60 g 50-proz. Paste werden mit 400 cm³ gewöhnlichem Alkohol in Gegenwart von etwas Kupfer(I)oxyd-paste während sechs Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler verkocht, wobei sich ein starker Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar macht. Aus der heiss filtrierten Lösung werden 350 cm³ abdestilliert; der Rückstand erstarrt in der Kälte zu einer Krystallmasse von freier Nitro-naphtol-sulfosäure, die etwas Kupfersalz enthält. Wegen ihrer Leichtlöslichkeit wird sie zweckmässig in ihr Natriumsalz übergeführt, indem man den Destillationsrückstand noch warm mit dem dreifachen Volumen heisser kaltgesättigter Kochsalzlösung versetzt, wobei das Natriumsalz beim Stehen in braungelben Krystallen ausfällt. Es wird mit Kochsalzlösung gewaschen, bis diese nahezu farblos abläuft.

So erhält man zunächst etwa 40 g Rohsubstanz, die wieder in 130 cm³ heissem Wasser gelöst und mit 400 cm³ heisser kaltgesättigter Kochsalzlösung zur Krystallisation gebracht werden. Nach dem Absaugen und Trocknen auf dem Wasserbad beträgt die Ausbeute 27 g. Braune Kryställchen, die beim Verreiben ein intensiv gelbes Pulver mit Stich ins olivgrüne geben.

Für die Analyse wird es aus der drei- bis fünffachen Menge reinen Wassers umkrystallisiert, wobei ein höheres Hydrat entsteht, das auf dem Wasserbad schmilzt und daher zweckmässig zunächst im Exsikkator, dann auf dem Wasserbad und schliesslich bei 150° getrocknet wird.

0,3188 g Subst. gaben 13,0 cm³ N_2 (10°, 736 mm)
0,2050 g Subst. gaben 0,1619 g $BaSO_4$
0,2060 g Subst. gaben 0,0505 g Na_2SO_4

$C_{10}H_6O_6NSNa$	Ber. N 4,81	S 10,97	Na 7,90%
	Gef. „ 4,71	„ 10,82	„ 7,81%

Wenn man die trockene Substanz mit 4 bis 5 Teilen kalten Wassers schüttelt, so geht sie zunächst teilweise in Lösung; dann erstarrt die ganze Masse zu einem Hydrat.

Oxydation der Nitro-naphtol-sulfosäure zu 4-Nitro-phtalsäure.

Zuerst wurden Präparate der Nitro-diazoverbindung oxydiert, indem 50 g 50-proz. Paste mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit einer heissen Lösung von 62 g Kaliumpermanganat portionsweise oxydiert wurden. Die Aufarbeitung geschah ähnlich wie in den im folgenden beschriebenen Versuchen und gab 4-Nitrophtalsäure vom Smp. 162°, aber nur in Ausbeuten von 6—8 g, so dass wir bald dazu übergingen, die Oxydation erst nach der Entazotierung vorzunehmen.

25 g Nitro-naphtol-sulfosaures Natrium werden in 100 cm³ Wasser gelöst und in kleinen Portionen eine heisse Lösung von 72 g (berechnete Menge) Kaliumpermanganat in 600 cm³ Wasser zugegeben. Bei jeder Zugabe findet starke Selbsterwärmung unter Aufschäumen und Abscheidung von Mangandioxyd statt. Wenn alles zugegeben ist, wird noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und ein eventuell vor-

handener geringer Überschuss von Permanganat durch Zugabe eines Tropfens Natriumbisulfitlösung zerstört.

Man saugt heiss vom Mangan-dioxyd ab und zieht dieses nochmals mit 500 cm³ heissem Wasser aus. Die vereinigten Filtrate werden auf etwa 150 cm³ eingedampft und mit konz. Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt. Die bei ähnlichen Oxydationen übliche Extraktion mit Chloroform zur Entfernung von Nitro-phtalid kann hier unterbleiben, da wir niemals eine nennenswerte Menge dieser Substanz fanden. Die saure wässrige Lösung wird dreimal mit je 150 cm³ Äther ausgeschüttelt, der Äther über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und bis auf 30 cm³ abdestilliert. Der Rest wird verdunstet und auf dem Wasserbad getrocknet. Die erhaltene 4-Nitro-phtalsäure (*β*-Nitrophtalsäure) zeigt als Rohprodukt bereits den Smp. 159—161° und ist schön krystallisiert. In der Literatur finden sich die Schmelzpunktsangaben 161°, 160—163°, 165°. Die Ausbeute beträgt 12,2 g (ber. 18,1 g), also 67,4% der Theorie. Sie ist in Wirklichkeit noch etwas höher, da das Ausgangsmaterial nicht scharf getrocknet war. Nach dem Umkrystallisieren lag der Smp. bei 162°.

6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure (Formel VIII).

20 g Nitro-naphtol-sulfosaures Natrium werden in 100 cm³ Wasser und 100 cm³ konz. Salzsäure unter gelindem Erwärmen gelöst. Bei 30—40° beginnt man unter gutem Rühren mit dem Eintragen von Zinkstaub, wodurch die Temperatur rasch ansteigt. Man reguliert die Zugabe so, dass die Temperatur nicht über 70° steigt, nötigenfalls kann man mit Wasser kühlen. Nachdem man innerhalb 20 Minuten etwa 19 bis 20 g Zinkstaub eingetragen hat, ist die Reduktion beendet. Man erkennt dies daran, dass bei weiterer Zugabe die Temperatur nicht mehr steigt. Sollte die Flüssigkeit gegen Ende stark schäumen, so setzt man einige Tropfen Amylalkohol zu. Schliesslich erwärmt man noch eine Stunde auf dem Wasserbad auf 60—75°, lässt langsam erkalten und kühlt schliesslich mit Eiswasser.

Die ausgefallene Amino-naphtol-sulfosäure enthält nach dem Absaugen noch überschüssigen Zinkstaub. Sie wird mit wenig kaltem Wasser gewaschen, mit dem Spatel zerteilt und im *Erlenmeyer*-Kolben unter Einleiten von Leuchtgas rasch durch Übergiessen mit 100 cm³ 10-proz. Natronlauge von 50° gelöst. Man filtriert rasch durch eine Glassinternutsche unter Überleiten von Leuchtgas und säuert sofort mit 50 cm³ konz. Salzsäure stark an. Die heiss gewordene Lösung lässt man unter Reiben mit einem Glasstab erkalten und kühlt schliesslich wieder mit Eis. Nach dem Absaugen erhält man eine schöne zunächst noch braune Krystallmasse, die beim Trocknen im Vakuumexsikkator heller wird. Die Ausbeute beträgt 12 g.

Zur Analyse wird die Substanz direkt aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man kann sie auch in wenig heissem Wasser suspendieren, durch Zusatz von wenig Ammoniak eben in Lösung bringen und unverzüglich mit Salzsäure wieder ausfällen; dann wird sie nochmals aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise lange, fast farblose, seidenglänzende Nadeln, die einen Stich ins Silbergraue zeigen. Sie lassen sich ohne Zersetzung auf dem Wasserbad und schliesslich kurz bei 110—120° trocknen.

Das Präparat gab mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag, war also zinkfrei. Die Lösung gibt mit Ferrichlorid eine grünstichig blaue Färbung, die bald in braun übergeht.

4,215 mg Subst. gaben 7,720 mg CO_2 und 1,235 mg H_2O
4,620 mg Subst. gaben 0,2479 cm³ N_2 (22°, 716 mm)
20,040 mg Subst. gaben 19,800 mg $BaSO_4$

$C_{10}H_9O_4NS$	Ber. C 50,19	H 3,79	N 5,86	S 13,40%
	Gef. „ 49,97	„ 3,28	„ 5,84	„ 13,57%

Die Amino-naphtol-sulfosäure ist bei 0° diazotierbar, doch konnten wir, entsprechend der 6-Stellung der Aminogruppe, beim Verkochen mit 10-proz. Schwefelsäure kein schwerlösliches Sulton erhalten, wie es bei einer 5-Stellung der Aminogruppe zu erwarten gewesen wäre.

6-Amino-2-naphtol (Formel IX).

3 g 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure werden im *Erlenmeyer*-Kolben mit 50 cm³ Wasser übergossen, mit Salzsäure angesäuert und die Sulfogruppe innerhalb 15—20 Minuten durch allmähliche Zugabe von Natriumamalgam in salzsaurer Lösung unter fortwährendem Umschwenken abgespalten. Dabei werden 200 bis 300 g 3-proz. Natriumamalgam und etwa 23 bis 50 cm³ konz. Salzsäure abwechselnd in kleinen Portionen zugesetzt. Die Temperatur lässt man auf 50—80° steigen. Während der Reaktion entwickelt sich reichlich Schwefeldioxyd; das Ende der Reaktion erkennt man meist an dem Auftreten des Geruches nach Schwefelwasserstoff.

Dibenzoylderivat des 6-Amino-2-naphtols (Formel X).

Die Lösung bezw. Suspension des Aminonaphtols wird vom Quecksilber dekantiert und im Leuchtgasstrom mit Natronlauge und Eis versetzt wurde. Dann wurde sofort mit überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt, worauf das rohe Dibenzoyl-derivat ausfiel und wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert wurde.

Nach dem Umkrystallisieren aus der dreissigfachen Menge siedendem Eisessig zeigte es den konstanten Smp. 228—230° (unkorr.) und war nahezu farblos.

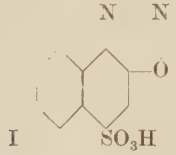
4,140 mg Subst. gaben 11,856 mg CO_2 und 2,005 mg H_2O
4,115 mg Subst. gaben 0,1446 cm³ N_2 (24°, 725 mm)

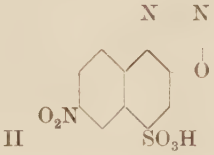
$C_{24}H_{17}O_3N$	Ber. C 78,45	H 4,67	N 3,81%	
	Gef. „ 78,19	„ 5,42	„ 3,85%	

Um ein Vergleichspräparat zu erhalten, haben wir den ganzen von *Jacchia*[1]) beschriebenen Arbeitsgang wiederholt, der uns allerdings nur bescheidene Ausbeuten lieferte. Durch Abspaltung der Sulfogruppe aus der 6-Amino-2-naphtol-8-sulfosäure erhielten wir eine Aminonaphtol-Lösung, die wir sogleich benzoylierten. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig lag auch hier der Schmelzpunkt bei 229—230° (unkorr.); die Mischprobe mit unserem Präparat schmolz bei 228—230°, ergab also Identität der beiden Produkte.

Über die reduktive Spaltung von Eriochromschwarz und die 1,6-Diamino-2-naphtol-4-sulfosäure.

Im ersten Teil der Arbeit wurde gezeigt, dass die Nitrierung der 1-Diazo-2-naphtol-4-sulfosäure (I) entgegen den bisherigen Erwartungen in der β-Stellung erfolgt und zu einer 6-Nitroverbindung (Formel II) führt.





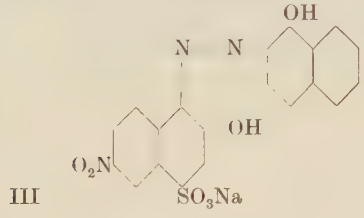
Wir können demnach jetzt das Eriochromschwarz T der Firma *J. R. Geigy* (Erfinder *Hans Hagenbach*), welches durch Kupplung der nitrierten Diazoverbindung mit α-Naphtol[2]) entsteht, mit Sicherheit entsprechend der Formel III formulieren. Die vorliegenden Versuche verfolgen den Zweck, die reduktive Aufspaltung dieses Farbstoffs und die dabei entstehenden Spaltungsprodukte näher zu untersuchen.

Erhitzt man den Farbstoff (III) mit überschüssigem Stannochlorid in salzsaurer Lösung, so wird die Azogruppe aufgespalten und zugleich die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert. Man erhält demnach neben 2-Amino-1-naphtol, welches durch seine Reaktionen identifiziert wurde, eine neue Diamino-naphtol-sulfosäure. Auf Grund der gesicherten Struktur des Eriochromschwarz können wir diese „Spaltsäure" als 1,6-Diamino-2-naphtol-4-sulfosäure (Formel IV) ansprechen. Sie wird in Form ihres Mono-chlorhydrates erhalten und kann analog der

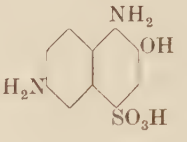
[1]) A. **323**, 117—128 (1902).

[2]) Die Kupplung in o-Stellung ist von *H. E. Fierz* und *H. Brütsch* bewiesen: Helv. **4**, 380 (1921).

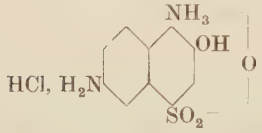
Sulfanilsäure als inneres Salz (V) oder genauer im Sinne der Anschauungen von *P. Pfeiffer*[1]) als dipolares Gebilde (VI) formuliert werden.



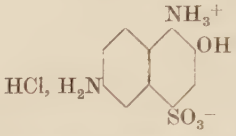
III



IV



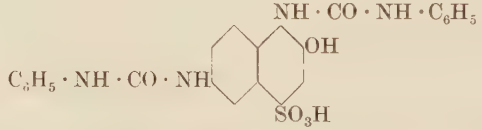
V



VI

Die Säure ist als Chlorhydrat in krystallisierter Form gut haltbar und färbt sich erst nach monatelangem Stehen grau. In alkalischer Lösung erleidet sie aber leicht Oxydation unter Dunkelfärbung, sodass es zweckmässig ist, bei ihren Umsetzungen nach Möglichkeit in saurer Lösung zu arbeiten bzw. Alkalien erst dann zuzusetzen, wenn die empfindlichen Gruppen reagiert haben.

Durch Einwirkung von Phenylisocyanat und Pyridin erhielten wir aus der Diamino-naphtol-sulfosäure ein Phenyl-naphtyl-harnstoffderivat, welches durch Addition von zwei Molekeln Phenylisocyanat entstanden ist. Da im Ausgangsmaterial drei reaktionsfähige Gruppen vorliegen (NH_2, NH_2, OH), kommen für dieses Produkt drei Formeln in Betracht, die durch Harnstoff- oder Urethanbildung entstanden sein können. Wir formulieren das Produkt vorläufig als Harnstoff der Formel XI, ohne die beiden andern Möglichkeiten ausschliessen zu wollen.



XI

Der Chemischen Fabrik *J. R. Geigy* in Basel danken wir bestens für die freundliche Überlassung von Eriochromschwarz.

Experimenteller Teil.

1,6-Diamino-2-naphtol-4-sulfosäure (Chlorhydrat) (Formel IV, V, VI).

20 g Eriochromschwarz T supra der Firma *J. R. Geigy* in Basel werden in 500 cm³ kochendem Wasser gelöst und eine heisse Lösung von 65 g (ber. 49 g) reinem krystallisiertem Stannochlorid in 150 cm³

[1]) B. **55**, 1762 (1922).

konz. Salzsäure auf einmal zugegeben. Nachdem die lebhafte Reaktion nachgelassen hat, kocht man auf dem *Babo*-Trichter noch zwei Stunden am Rückflusskühler, bis die Lösung hell (meist noch etwas orange) geworden ist. Nun gibt man zweckmässig nochmals 500 cm³ heisses Wasser zu, kocht weitere 30 Minuten, versetzt mit 150 cm³ konz. Salzsäure und Tierkohle und giesst nach einer weiteren halben Stunde durch ein Faltenfilter. Beim Erkalten scheiden sich 9—9,5 g farblose, bisweilen noch etwas gelbliche Nadeln aus, die aus dem Mono-chlorhydrat der 1,6-Diamino-2-naphtol-4-sulfosäure bestehen („Spaltsäure").

Wenn man das Filtrat auf dem Wasserbad bis auf etwa 100 cm³ eindampft, scheiden sich beim Erkalten 8 g 2-Amino-1-naphtol in Blättchen aus, die meist etwas rosa gefärbt sind. Sie geben die charakteristischen Reaktionen: Beim Schütteln mit warmem Wasser und wenig Ammoniak tritt augenblickliche Grünfärbung auf, dann allmähliche Ausscheidung einer violetten, metallisch glänzenden Haut an der Oberfläche.

Die Diamino-naphtol-sulfosäure ist als Chlorhydrat in krystallisierter Form gut haltbar, erleidet aber in alkalischer Lösung leicht Oxydation. In reinem Wasser löst sie sich, wohl infolge einer geringen Hydrolyse, nicht klar, hingegen gut auf Zusatz von wenig Salzsäure, namentlich in der Wärme, während sie durch starke Salzsäure wieder ausgefällt wird. Die schwach salzsaure Lösung gibt mit Ferrichlorid eine violettstichige Blaufärbung, die nach einiger Zeit in rot übergeht. Mit verdünnter Chromsäure wird sie erst blau, dann missfarbig.

Zur Reinigung werden je 8 g Rohprodukt mit 40 cm³ Alkohol befeuchtet und mit 400 cm³ heissem Wasser aufgekocht. Darauf gibt man in kleinen Portionen etwa 30 cm³ konz. Salzsäure zu, bis klare Lösung erfolgt. Nach kurzer Behandlung mit Tierkohle wird heiss filtriert und mit etwa 50 cm³ konz. Salzsäure versetzt, worauf sich die Substanz als farbloser dicker Krystallbrei ausscheidet.

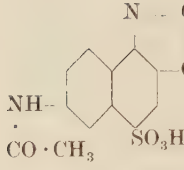
Zur Analyse wurde nach zweimaliger Wiederholung des Umfällens im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Produkt enthält dann nach der Analyse noch eine Molekel Wasser, ist aber in dieser Form doch hygroskopisch.

21,075 mg Subst. gaben 30,215 mg CO_2 und 8,785 mg H_2O
0,2748 g Subst. gaben 22,0 cm³ N_2 (14°, 737 mm)
6,760 mg Subst. gaben 0,57 cm³ N_2 (22°, 727 mm)
20,115 mg Subst. gaben 15,520 mg $BaSO_4$
0,1656 g Subst. gaben 0,0756 g AgCl
0,2816 g Subst. gaben 0,1257 g AgCl

$C_{10}H_{10}O_4N_2S$, HCl, H_2O	Ber.	C 38,92	H 4,21	N 9,17	S 10,37	Cl 11,36%
	Gef.	„ 39,11	„ 4,67	„ 9,08; 9,33	„ 10,60	„ 11,29; 11,05%

Acetylierung der 1,6-Diamino-2-naphtol-4-sulfosäure; Abspaltung der Sulfogruppe. Di-acetyl-derivat der 1,6-Diamino-2-naphtol-4-sulfosäure (Formel IX und X).

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass 2 g „Spaltsäure" (Chlorhydrat) in 10 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst, allmählich mit 10 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt



und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt wurden. Nach dem Erkalten liessen sich mit Wasser Krystalle fällen, die, aus Wasser umkrystallisiert, chlorfrei waren. Die Analyse ergab 8,86 bzw. 8,90% N und 10,41 bzw. 10,50% S. Die Anhydrobase eines Di-acetats von nebenstehender Formel verlangt 8,75% N und 10,01% S; eine (offene) Monoacetylverbindung + 1 H_2O verlangt 8,88 und 10,15%.

Das Produkt wurde direkt mit Natriumamalgam behandelt, um die Sulfogruppe abzuspalten. Die 4,6 g wurden in 50 cm³ Wasser gelöst und unter lebhaftem mechanischem Rühren abwechselnd Natriumamalgam und konz. Salzsäure in kleinen Anteilen zugegeben, wobei die Temperatur unterhalb 80° gehalten wurde. Nachdem im ganzen 330 g 3-proz. Natriumamalgam und 43 cm³ konz. Salzsäure zugegeben waren, war die Reaktion beendet, was u. a. daran erkannt wurde, dass der Geruch nach Schwefeldioxyd aufhörte und etwas Schwefelwasserstoff auftrat. Die Zeitdauer variierte bei verschiedenen Versuchen zwischen 40 und 90 Minuten.

Während der Reaktion trübt sich die Lösung und scheidet ein graues Pulver ab. Man dekantiert vom Quecksilber und lässt erkalten. Dann saugt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn auf Ton. Die Ausbeute beträgt 1,6 g.

Benzoylierung der 1,6-Diamino-2-naphtol-4-sulfosäure; Tri-benzoyl-derivat (Formel VIII).

6 g „Spaltsäure" wurden auf dem Wasserbad in 180 cm³ Pyridin gelöst und nach Erkalten unter Schütteln 20 cm³ Benzoylchlorid tropfenweise zugesetzt, wobei durch mässige Kühlung dafür gesorgt wurde, dass die Temperatur nicht über 80° stieg. Nach beendigter Zugabe wurde noch 15 Minuten weiter geschüttelt und schliesslich 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach zweistündigem Stehen wurde die Masse mit 600 cm³ Wasser versetzt, wobei sich zunächst ein hellrot gefärbtes krystallines Pulver abschied. Das abgesaugte Rohprodukt (11 g) wurde aus einer Mischung von 30 cm³ Pyridin und 270 cm³ Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag unscharf bei etwa 276°. Die Analyse ergab, dass hier das Pyridinsalz der Tribenzoyl-1,6-diamino-2-naphtol-4-sulfosäure vorlag; dementsprechend zeigte die Substanz beim Erwärmen mit Natronlauge starken Pyridingeruch.

4,210 mg Subst. gaben 10,190 mg CO_2 und 1,580 mg H_2O
3,865 mg Subst. gaben 0,2200 cm³ N_2 (18°, 729 mm)
19,310 mg Subst. gaben 6,800 mg $BaSO_4$
22,250 mg Subst. gaben 8,190 mg $BaSO_4$

$C_{31}H_{22}O_7N_2S + C_5H_5N$ Ber. C 66,94 H 4,21 N 6,51 S 4,96%
Gef. „ 66,03 „ 4,20 „ 6,41 „ 4,84; 5,06%

Einwirkung von Phenylisocyanat.

3,8 g „Spaltsäure" wurden mit 30 cm³ Pyridin übergossen und 6 g Phenylisocyanat zugegeben. Unter Aufschäumen stieg die Temperatur von selbst auf 90°, wobei sich alles mit dunkelbrauner Farbe

öste. Nachdem die Hauptreaktion vorüber war, wurde noch vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, nach Erkalten mit wässrigem Alkohol verdünnt und der braune Niederschlag abgesaugt. Durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol wurde der beigemengte Diphenylharnstoff weggelöst. Der Rückstand wurde in heissem Pyridin gelöst, filtriert, mit heissem Wasser versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Diese Reinigung wurde nochmals wiederholt und ergab braune Kryställchen vom Smp. 221°.

Beim Erwärmen mit Natronlauge zeigt die Substanz Pyridingeruch; es liegt also das Pyridinsalz einer Sulfosäure vor, die nach der Analyse durch Eintritt von zwei Mol Phenylisocyanat in die Molekel der Diamino-naphtol-sulfosäure entstanden ist. Wir geben ihr die Formel XI; doch bleiben hier für die Verteilung der Gruppen noch zwei weitere Möglichkeiten offen.

4,060 mg Subst. gaben 9,135 mg CO_2 und 1,735 mg H_2O
2,970 mg Subst. gaben 0,3288 cm³ N_2 (19°, 719 mm)
22,210 mg Subst. gaben 9,250 mg $BaSO_4$

$C_{24}H_{20}O_6N_4S+C_5H_5N$	Ber. C 61,06	H 4,41	N 12,26	S 5,60%
	Gef. „ 61,38	„ 4,78	„ 12,24	„ 5,72%

Über Monoacetyl-1,5-naphtylendiamin und seine Kupplung.

Es ist bekannt, dass die Kupplung einer Diazoverbindung mit einem der üblichen Phenole oder Amine normalerweise in Parastellung zum Auxochrom vor sich geht; im Falle einer Behinderung der Parastellung tritt in der Regel Orthokupplung ein. Letzteres ist nicht nur der Fall, wenn die Parastellung selber besetzt ist, sondern auch dann, wenn sie durch störende Substituenten in Peristellung (oder in gewissen Fällen in Orthostellung) in ihrer Reaktionsfähigkeit beeinträchtigt ist. Als „störender" Substituent ist aus den Beispielen der Technik namentlich die Sulfogruppe[1]) bekannt und gerade deswegen oft erwünscht, weil sie zur Bildung der technisch wertvolleren Orthooxy- und Orthoamido-azofarbstoffe Veranlassung gibt.

Es ist weiter bekannt, dass es sich beim Einfluss störender Substituenten meist nur um eine Beeinträchtigung, aber nicht völlige Blockierung gewisser Stellungen handelt. Bei der Croceinsäure (2-Naphtol-8-sulfosäure) und G-Säure (2-Naphtol-6,8-disulfosäure), wo nur eine Kupplungsmöglichkeit (in 1-Stellung) vorliegt, wirkt die peristäudige Sulfogruppe nur verlangsamend auf die Kupplung.

Über die Frage, wieweit die peri-Nachbarschaft anderer Gruppen eine Parakupplung verhindern kann, scheint nicht viel Material vorzuliegen. Da hierbei eine ganze Reihe von Faktoren zu berücksichtigen

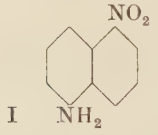
[1]) Vergl. u. a. *L. Gattermann* und *H. Schulze*, B. **30**, 50 (1897).

ist (vor allem die Art des Auxochroms u. s. w.), überlassen wir die Besprechung der Literatur einer späteren Zusammenfassung und berichten vorläufig über einen Einzelfall, die Kupplung des Monoacetyl-1,5-naphtylendiamins (Formel III).

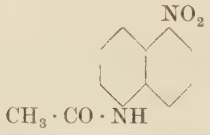
Zur Darstellung dieser Substanz gingen wir vom 1-Nitro-5-naphtylamin (I) aus. Dasselbe wurde von *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg*[1]) durch Teilreduktion von 1,5-Dinitro-naphtalin mit Ammoniumsulfid, von *R. Meldola* sowie *Morgan* und *Micklethwait*[2]) durch Nitrierung von α-Naphtylamin in konz. Schwefelsäure erhalten. Am besten wird es jedoch nach *R. Nietzki* und *J. Zübelen*[3]) durch Nitrieren von Acetylnaphtionsäure und Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, wobei neben der Acetylgruppe in bemerkenswerter Weise auch die Sulfogruppe leicht abgespalten wird.

Wir haben eine weitere Methode zu seiner Herstellung ausgearbeitet, indem wir 1,5-Dinitro-naphtalin mit Phenylhydrazin in Xylol zur Hälfte reduzierten, doch ist diese Methode nicht so gut wie diejenige von *Nietzki* und *Zübelen*, die nach unserer Prüfung die weitaus zweckmässigste ist.

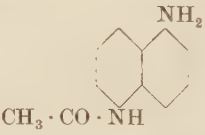
Durch Acetylierung der Amino-nitro-verbindung erhielten wir das 1-Nitro-5-acetamino-naphtalin (Formel II) in gelben Krystallen und durch Reduktion des letzteren mit Eisen in schwach essigsaurer Lösung das 1-Amino-5-acetamino-naphtalin (Monoacetyl-1,5-naphtylendiamin, Formel III).



I

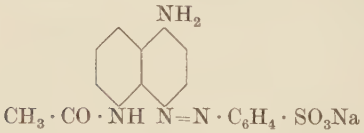


II

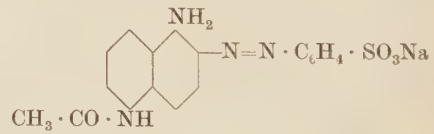


III

Für den Ort der Kupplung ist die 1-Aminogruppe massgebend. Die Kupplung mit Diazo-sulfanilsäure konnte möglicherweise in p-(4-)-Stellung eintreten und zu einem Farbstoff IV führen. Wenn aber diese 4-Stellung durch die peri-ständige Acetamino-gruppe behindert war, so war eine Kupplung in o-Stellung zur freien Aminogruppe und Bildung des Farbstoffs V zu erwarten.



IV

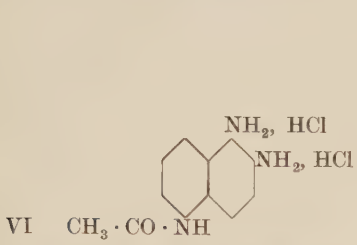


V

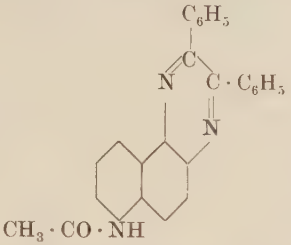
Der Versuch entschied zu Gunsten der Orthokupplung (V) und zeigte damit, dass die periständige Acetamino-gruppe einen störenden Einfluss auf die 4-Stellung ausübt. Der Beweis für die Struktur V des violettroten o-Amino-azofarbstoffs ging daraus hervor, dass bei der

[1]) A. **169**, 87 (1873). [2]) Soc. **63**, 1054 (1895). [3]) B. **22**, 451 (1889).

Reduktion mit Stannochlorid ein Monoacetyl-triamin (VI) erhalten wurde, in welchem sich die o-Stellung zweier Aminogruppen an der Kondensierbarkeit mit Benzil zu einem Chinoxalin VII erkennen liess.



VI

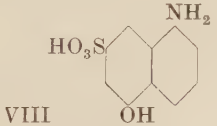


VII

Diese Tatsachen stimmen gut zu einer Beobachtung von *C. Finzi*[1]), der beim freien 1,5-Naphtylendiamin die Kupplung in 2-Stellung feststellte.

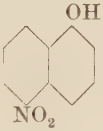
Eine Hydroxylgruppe in 5-Stellung wirkt hingegen nicht störend auf die 4-Stellung, wie das Beispiel der 4-Kupplung der M-Säure (1-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure, Formel VIII) in saurer Lösung nach *H. E. Fierz*[2]) beweist.

Eine Nitrogruppe scheint (allerdings bei den leichter kuppelnden Naphtolen!) nur wenig störend auf die 4-Stellung zu wirken, denn 5-Nitro-1-naphtol (IX) kuppelt nach *F. Kaufler* und *E. Bräuer*[3]) zur Hauptmenge in 4-Stellung und nur zu 10% in 2-Stellung. Da die Kupplung eines Naphtols aber nicht massgebend für die des analogen Naphtylamins ist, untersuchen wir zur Zeit noch die Kupplung des 5-Nitro-1-naphtylamins (I).



VIII

M-Säure.



IX

Experimenteller Teil.

1-Nitro-5-naphtylamin (Formel I).

Die Substanz wird am besten nach *R. Nietzki* und *J. Zübelen*[4]) dargestellt. Wir bringen im folgenden kurz eine weitere Methode, die wieder auf die Teilreduktion des 1,5-Dinitro-naphtalins zurückgreift. Während *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg* mit Ammoniumsulfid reduzierten, verwandten wir Phenylhydrazin, doch ist die Methode auch in dieser Form bei weitem nicht so gut wie die von *Nietzki* und *Zübelen*.

[1]) Ann. Chim. Applicata **15**, 55—62 (1925); C. **1925**, I. 2494.

[2]) Künstliche Organische Farbstoffe (Springer 1926), S. 105.

[3]) B. **40**, 3269 (1907).

[4]) B. **22**, 451, 452 (1889). Vergl. auch *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg*, A. **169**, 87 (1873) sowie *Morgan* und *Micklethwait*, Soc. **63**, 1054 (1895).

20 g 1,5-Dinitro-naphtalin werden in 200 cm³ Xylol heiss gelöst und in einer tubulierten, mit Innenthermometer versehenen Retorte mit 30 g Phenylhydrazin versetzt. Man erwärmt im Glycerinbad; bei 120° beginnt die Reaktion unter Stickstoffentwicklung und wird bei 130—140° lebhafter, während zugleich der grösste Teil des Xylols überdestilliert. Wenn eine lebhafte Gasentwicklung im Gang ist, wird die Reaktion durch Herausnehmen der Retorte aus den Bad und im Bedarfsfalle durch Eintauchen in heisses Wasser gemässigt, so dass die Innentemperatur nicht über 160° steigt. Nach 1½ Stunden lässt man sie kurz auf 175°, aber nicht höher, steigen, wobei die Anwesenheit von 2—3 cm³ Xylol günstig ist. Nach Erkalten wird der dunkelrote Rückstand mit 30 cm³ heissem Alkohol herausgespült und das unveränderte Dinitro-naphtalin (11 g) abfiltriert. Das dunkelrote alkoholische Filtrat hinterlässt nach dem Eindampfen auf 10 cm³ dunkelrote Krystalle, welche auf Ton gebracht werden; 9 g. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser wird das 1-Nitro-5-naphtylamin rein erhalten. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 68%, bezogen auf den umgesetzten Teil des Dinitro-naphtalins. Der Nachteil des Verfahrens besteht darin, dass die Reaktion Überwachung erfordert und nicht gut mit grossen Mengen ausgeführt werden kann. Eine tabellarische Zusammenstellung der Ausbeuten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen findet sich in der Dissertation von *Franz Knapp*, Basel 1930.

1-Nitro-5-acetamino-naphtalin (Formel II).

10 g 1-Nitro-5-naphtylamin werden in 25 cm³ Essigsäure-anhydrid und 5 cm³ Eisessig gelöst und während 15 Minuten auf dem Wasserbad auf 85° erwärmt. Schon nach einigen Minuten bildet sich das Acetylderivat als ein zunächst dunkeloliv gefärbter Niederschlag. Es wird nach Erkalten abgesaugt und wiegt 11,8 g; der Schmelzpunkt der rohen Substanz liegt bei 215°. Nach Umkrystallisieren aus wenig heissem Alkohol erhält man gelbe Krystalle vom Smp. 218°.

0,2224 g Subst. gaben 23,23 cm³ N_2 (11°, 744 mm)

$C_{12}H_{10}O_3N_2$ Ber. N 12,17 Gef. N 12,13%

Die Substanz ist gut löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und warmer konz. Salzsäure, wenig löslich in Benzol, Äther und Wasser.

1-Amino-5-acetamino-naphtalin (Monoacetyl-1,5-naphtylen-diamin) (Formel III.)

Die Reduktion des vorigen Präparates wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *R. Nietzki*[1]) zur Darstellung von p-Amino-acetanilid vorgenommen.

4 g 1-Nitro-5-acetamino-naphtalin werden in 100 cm³ 50-proz. Alkohol suspendiert und mit der berechneten Menge Eisenpulver (2,8 g)

[1]) B. **17**, 343 (1884).

und 1,2 g Eisessig (20% der Theorie) auf dem Wasserbad 4½ Stunden erwärmt. Das Reduktionsprodukt wird dann vorsichtig mit etwa 2 cm³ Ammoniak zur Ausfällung des Eisens alkalisch gemacht, nochmals aufgekocht und filtriert.

Das rötlichbraune Filtrat wird mit wenig Tierkohle entfärbt; beim Erkalten fällt das 1-Amino-5-acetamino-naphtalin aus. Der Schmelzpunkt liegt konstant bei 164°. Die Ausbeute beträgt 2,8 g = 80% der Theorie.

0,1133 g Subst. gaben 13,80 cm³ N_2 (10°, 736 mm)
$C_{12}H_{12}ON_2$ Ber. N 13,99 Gef. N 14,05%

Es wurde auch versucht, die Substanz durch Halb-acetylierung von Naphtylendiamin darzustellen, in Anlehnung an eine Vorschrift von *H. Schiff* und *A. Ostrogowich*[2]), doch erhielten wir dabei das Ausgangsmaterial zurück.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Di-acetyl-1,5-naphtylendiamin von *F. Kunkell* und *H. Schneider*[1]) nachgeprüft, da die Substanz bei 360° noch nicht schmelzen und hautreizende Wirkung haben soll. Bei der gut umkrystallisierten und von uns nochmals analysierten Substanz konnten wir die Angabe über den hohen Schmelzpunkt bestätigen, eine Hautreizung aber nicht beobachten; eine solche wird auch von der Chemischen Fabrik *R. Scheuble & Co.*[3]) bestritten.

Farbstoff aus Diazo-sulfanilsäure und 1-Amino-5-acetamino-naphtalin (Formel V).

2,5 g (1/7 Mol) 1-Amino-5-acetamino-naphtalin werden in 175 cm³ Wasser unter Zusatz von 20 cm³ Alkohol in der Wärme gelöst, auf 15° abgekühlt und eine Diazolösung aus 2,5 g Sulfanilsäure auf einmal zugegeben. Dann setzt man 50 cm³ 10-proz. Natriumacetatlösung zu und lässt über Nacht stehen. Der violettrote Farbstoff scheidet sich teilweise aus; er wird weiterhin durch Zusatz von 200 cm³ gesättigter Kochsalzlösung vollständig ausgesalzen und nach mehrstündigem Stehen abgesaugt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 4 g.

Reduktive Aufspaltung des Farbstoffs: Dichlorhydrat des 5-Acetamino-1,2-naphtylendiamins (Formel VI).

8 g Farbstoff werden in 100 cm³ heissem Wasser gelöst und in eine Lösung von 16 g krystallisiertem Stannochlorid in 60 cm³ konz. Salzsäure gegeben, worauf man noch drei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Behandlung mit Tierkohle erhält man ein schwach gelbes Filtrat, aus welchem sich beim Erkalten ein farbloses Zinndoppelsalz abscheidet. Dieses wird in heissem salzsäurehaltigem Wasser gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Zinn befreit. Aus der vom Zinnsulfid abfiltrierten Lösung gewinnt man das Dichlorhydrat des 5-Acetamino-1,2-naphtylendiamins in nahezu farblosen Nadeln. Bei etwa 175° zersetzt sich die Substanz unter Braunfärbung.

[1]) A. **293**, 373 (1896).
[2]) Ch. Z. **36**, 1021 (1912).
[3]) C. **1912**, II. 1776.

Zur Analyse wurde 1 g in 20 cm^3 10-proz. Salzsäure gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Die nach Kühlen mit Eis erhaltenen Krystalle wurden abgesaugt und über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1296 g Subst. gaben 16,20 cm^3 N_2 (13°, 742 mm)
0,1027 g Subst. gaben 0,1006 g AgCl
$C_{12}H_{13}ON_3$, 2 HCl Ber. N 14,59 Cl 24,61%
Gef. „ 14,41 „ 24,73%

Kondensation des 5-Acetamino-1,2-naphtylendiamins mit Benzil: 5-Acetamino-1,2-naphtylen-diphenyl-chinoxalin (Formel VII).

0,5 g Chlorhydrat des Acetamino-naphtylendiamins wurden mit 0,5 g Benzil in 20 cm^3 Alkohol und 5 cm^3 Wasser gelöst und in einer Kohlendioxydatmosphäre während 75 Minuten gekocht. Es schieden sich 0,65 g (ber. 0,67 g) Kondensationsprodukt ab, die aus Alkohol umkrystallisiert zitronengelbe Krystalle vom Smp. 248—250° bildeten.

0,6640 g Subst. gaben 5,8 cm^3 N_2 (11°, 747 mm)
$C_{26}H_{19}ON_3$ Ber. N 10,76 Gef. N 10,18%

Vita.

Ich, *Franz Knapp* von Zürich, bin am 30. September 1898 in Rheinfelden (Baden) als ältester Sohn des Fabrikdirektors Franz Knapp und dessen (1922 verstorbenen) Ehefrau Selma, geb. Vogel geboren.

Ich besuchte die Primar- und Bezirkschule meiner zweiten Heimatgemeinde Rheinfelden (Aargau), dann die obere Realschule in Basel, wo ich im Herbst 1920 die Maturitätsprüfung bestand. Seit meiner darauffolgenden Immatrikulation widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel.

Ich arbeitete zuerst an der organischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und trat nach Ablegung der ersten Vorexamina in organischer und physikalischer Chemie in die unter der Aufsicht von Herrn Prof. Dr. H. Rupe stehenden organischen Abteilung über.

Nach bestandenem zweiten Verbandsexamen im Frühjahr 1925 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli mit der Ausarbeitung der vorliegenden Dissertation, welche ich im Sommer 1928 zu Ende führen konnte.

Meinem hochverehrten Lehrer Prof. Dr. Ruggli möchte ich an dieser Stelle ganz speziell für das mir stets bewiesene Wohlwollen und die vielen Ratschläge, die er mir während der ganzen Arbeit gegeben hat meinen besten Dank aussprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Practica folgender Herren Professoren und Dozenten:

St. Bauer, A. L. Bernoulli, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, P. Ruggli, H. Ruppe und F. Zschokke.

All diesen Herren sei für ihre Bemühungen ebenfalls gedankt.